

Flüssigkristalline 4-Bicyclohexylcarbonitrile mit außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften

Von Rudolf Eidenschink*, Günther Haas, Michael Römer und Bernhard S. Scheuble

Flüssigkristalline 4-(*trans*-4-Alkylcyclohexyl)benzonitrile **1**^[1] und 4'-Alkyl-4-bicyclohexylcarbonitrile **2**^[2] haben große Bedeutung in der Display-Technik gewonnen. Wir haben nun gefunden, daß auch 4 α ,4' α -Dialkyl-1 α ,1' α -bicyclohexyl-4 β -carbonitrile **2** überraschend hohe Übergangstemperaturen vom nematischen zum isotropen Zustand (T_{NI}) aufweisen (Tabelle 1). Zur Synthese von **2** wurden die Verbindungen **1** in Abwandlung einer beschriebenen Alkylierungsmethode bei -50°C in Tetrahydrofuran mit Lithiumdiisopropylamid und einem Alkylbromid in den angegebenen Molverhältnissen^[3] umgesetzt. Die Rohprodukte wurden durch Säulenchromatographie – Kieselgel 60 (Merck), Toluol – und Umkristallisation aus Ethanol gereinigt. Die Ausbeuten liegen zwischen 60 und 70%. Die Strukturen sind durch Elementaranalysen, Massen- und ^{13}C -NMR-Spektren^[4] gesichert.

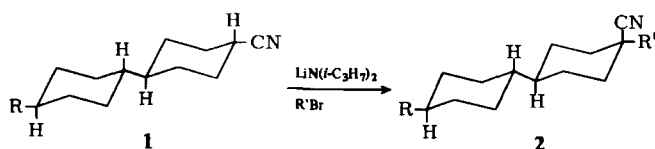


Tabelle 1. Übergangstemperaturen einiger 4 α ,4' α -Di-*n*-alkyl-1 α ,1' α -bicyclohexyl-4 β -carbonitrile **2**. K = kristalline, S = smektische, N = nematische, I = isotrope Phasen.

2	R	R'	T_{KS} [$^\circ\text{C}$]	T_{SN} [$^\circ\text{C}$]	T_{NI} [$^\circ\text{C}$]
a	C_3H_7	C_3H_7	32		(17)
b	C_3H_7	C_5H_{11}	40		49
c	C_3H_7	C_7H_{15}	22	(16)	56
d	C_4H_9	C_4H_9	9	30	38
e	C_5H_{11}	C_5H_{11}	24	(24)	66
f	C_7H_{15}	C_5H_7	38	39	49

Das flüssigkristalline, insbesondere nematische Verhalten der Verbindungen **2** mit *axialen* CN-Gruppen war nicht voraussagbar nach einem Modell^[5], das – fußend auf den von der Theorie der Flüssigkeiten her bekannten intermolekularen Wechselwirkungen^[6] – eine Assoziation zu langgestreckten Molekülpaares über antiparallel ausgerichtete *äquatoriale* CN-Gruppen als Erklärung für die hohen T_{NI} -Werte der Verbindungen **1** nahelegt. Die vorliegenden Befunde erfordern ebenfalls eine Überarbeitung von Ansätzen zur Korrelation von chemischer Struktur und T_{NI} ^[7]. Wie bei **1**^[2] treten auch bei **2** smektische Phasen auf (Tabelle 1), allerdings bei vergleichsweise tiefen Temperaturen.

Offenbar ist die axiale CN-Gruppe in **2** durch die H-Atome in 2- und 6- sowie die geminale Alkyl-Gruppe gut abgeschirmt. Da die Anisotropie der Dielektrizitätskonstante ($\Delta\epsilon$)^[8] bei 20°C zwischen -8 und -10 liegt (bei **1** mit *äquatorialer* CN-Gruppe beträgt $\Delta\epsilon$ $+4$ bis $+5$), kann geschlossen werden, daß die Konformation von **2** mit axialer CN-Gruppe deutlich bevorzugt ist. Messungen der (C,H)-Kopplungskonstanten^[4] bestätigen diese Annahme. Die Verbindungen **2** dürften wegen ihrer $\Delta\epsilon$ -Werte, ihrer Stabilität und ihrer geringen optischen Anisotropie (Doppelbrechung $\Delta n \approx 0.03$) besonders interessant für elektro-

optische Displays sein, die auf der Ausrichtung von dichroitischen Farbstoffen in flüssigkristallinen Matrices beruhen^[9].

Eingegangen am 4. Juli,
in veränderter Fassung am 22. September 1983 [Z 446]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* 89 (1977) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 100.
- [2] R. Eidenschink, D. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* 90 (1978) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 133.
- [3] H. O. House, T. M. Bare, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 943.
- [4] K. G. R. Pachler, noch unveröffentlicht.
- [5] W. H. de Jeu, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 309 (1983) 217.
- [6] Die Übertragung dieser Wechselwirkungen auf den flüssigkristallinen Zustand ist dargestellt bei: W. J. Baran, A. Les, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 54 (1979) 273.
- [7] R. Eidenschink, *Kontakte* 1980, Nr. 3, S. 12.
- [8] Die Werte wurden aus unterkühlten Schmelzen oder aus Mischungen mit der nematischen Phase ZL1 2575 (E. Merck) ermittelt.
- [9] T. J. Scheffer, *J. Appl. Phys.* 53 (1981) 257.

Aliphatische Polyether, Grundbausteine von natürlichen Huminstoffen: Nachweis durch Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektroskopie**

Von Ernst Bayer*, Klaus Albert, Wolf Bergmann, Kuno Jahns, Wolfram Eisener und Hans-Konrad Peters

Obwohl etwa 60×10^{11} t organisch gebundener Kohlenstoff als Huminstoffe vorliegen^[1,2], gibt die Struktur dieser Naturstoffe noch immer Rätsel auf. Obligate Elemente der Huminstoffe sind C, H und O. Der hohe Sauerstoffgehalt, der je nach Alter der Huminstoffe zu einem C:O-Verhältnis zwischen 1.6 bei rezenten Huminstoffen aus Gewässern und bis zu 2.5 bei den ältesten Huminsäuren (Braunkohle) führt, kann mit den bisherigen Strukturvorschlägen nicht erklärt werden; man nimmt an, daß Huminstoffe überwiegend von Arenen abgeleitete Strukturelemente enthalten^[3]. Da Huminstoffe oft schwerlöslich sind und Extraktionsprozesse mit Lauge die Huminsäuren verändern können, müssen zerstörungsfreie Methoden zur Strukturbestimmung herangezogen werden. Die „Cross Polarization-Magic Angle Spinning“ (CP-MAS)- ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[4] ermöglicht neuerdings bei Festkörpern eine genaue Zuordnung von Strukturelementen.

Wir fanden nun, daß die Lage der Hauptsignale in den Lösungs- und Festkörper- ^{13}C -NMR-Spektren gleich ist (Abb. 1)^[5]. Dieser Befund ermöglicht sicherere Aussagen über die Struktur von Huminstoffen im Festzustand. Im Gegensatz zu bisherigen Strukturvorstellungen treten sowohl im Lösungs- als auch im Festkörperspektrum im Arenbereich ($\delta = 120$ – 160) nur sehr schwache Signale auf. Hingegen werden sehr intensive Signale gesättigter Kohlenwasserstoffketten ($\delta = 10$ – 40) beobachtet. Bei den Huminstoffen aus Abwasser sind damit nicht aromatische, sondern aliphatische Strukturen am Grundgerüst dominierend beteiligt. Für sauerstoffhaltige Gruppen treten intensive Signale bei $\delta = 70$ auf; sie können dem Strukturelement $-\text{CHR}-\text{O}-\text{CHR}-$ zugeordnet werden. Daneben finden sich in untergeordnetem Maß Signale für Ester- oder Carboxygruppen ($\delta = 175$) und für Acetale ($\delta = 100$).

[*] Prof. Dr. E. Bayer, Dr. K. Albert, Dr. W. Bergmann, Dr. K. Jahns, Dr. W. Eisener, Dipl.-Chem. H. K. Peters
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Wir danken Dr. D. Müller, Bruker Analytische Meßtechnik, Rheinstetten, für NMR-Spektren.

[*] Dr. R. Eidenschink, Dr. G. Haas, Dr. M. Römer, Dr. B. S. Scheuble
E. Merck
Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt

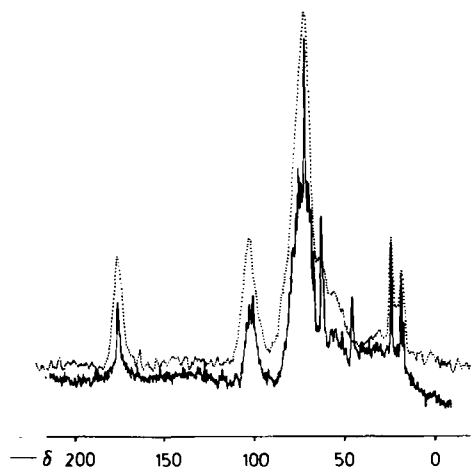


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz) von Abwasserhuminstoffen in D_2O -Lösung (—); CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz) des gleichen festen Abwasserhuminstoffs (.....).

Wir nehmen an, daß aliphatische Ethergruppierungen das verknüpfende Strukturprinzip bei Huminsäuren sind; Grundbausteine könnten Polyether von Glykolen, z. B. von Glycerin, sein. Dies wird auch durch IR-Spektren (Signale im Bereich von 1120 cm^{-1}) bestätigt. Unter der Annahme, daß Ether-C-Atome und unfunktionalisierte, aliphatische C-Atome ähnliche Korrelationszeiten haben, deutet die Signalintensität darauf hin, daß jedes zweite C-Atom an einer Etherbindung teilnimmt. Die Ethergruppierungen sollten sich zumindest partiell hydrolysieren lassen, selbst wenn man die chemische Trägheit und verminderte Zugänglichkeit bei den vernetzten, polymeren Huminstoffen in Betracht zieht^[6]. Durch mehrmaliges Behandeln mit 57proz. siedender Iodwasserstoffsäure im Überschuß wird ein nahezu vollständiger Rückgang der den Ether-C-Atomen zugeschriebenen Signale beobachtet.

Treten die für Abwasserhuminsäuren gefundenen Partialstrukturen auch in Huminstoffen anderen Ursprungs auf? Die beschriebenen NMR-Spektren von solchen Huminstoffen deuten dies an^[7], doch sind die Befunde oft wegen zu geringer Auflösung, zu schwacher Signale und möglicher Strukturänderungen bei der Isolierung schwer zu interpretieren^[8,9].

Um Veränderungen bei der Isolierung zu vermeiden, haben wir zunächst Festkörperspektren von Torf aufgenommen. Die Überlagerung des Huminsäurespektrums durch das Ligninspektrum stört nicht, da dieses keine Signale aliphatischer Ethergruppen und aliphatischer Seitenketten bei $\delta = 70$ bzw. $10\text{--}40$ aufweist^[10,11].

Das CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum eines Torfs zeigt nun die gleichen charakteristischen Signale wie die Spektren der Abwasserhuminstoffe (Abb. 2, oben). Daneben treten die für Lignine typischen Signalgruppen bei $\delta = 100\text{--}150$ (Arylreste) und das OCH_3 -Signal bei $\delta = 55$ auf. Auch beim Torf überwiegen – trotz des Lignins – die aliphatischen Strukturelemente. Ein ähnliches Festkörperspektrum wie Torf zeigt eine Bodenhuminsäure (Abb. 2, Mitte)^[12]; die Etherbindungen lassen sich mit HI spalten. Die Strukturelemente der Huminstoffe aus Abwasser, Torf und Böden sind somit ähnlich.

Im CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum einer mit Natronlauge aus Braunkohle isolierten Huminsäure (Abb. 2, unten) treten die Signale der funktionellen Gruppen gegenüber denen der aliphatischen Reste ($\delta = 10\text{--}50$) stark zurück, doch sind sowohl die Ether- als auch die Carboxygruppen noch deutlich erkennbar. Die in erdgeschichtlich jüngeren Huminsäuren vorliegenden funktionalisierten C-Atome gehen

offenbar mit zunehmendem Alter (Umwandlung in Braunkohle) in Alkylreste über.

Dies ist interessant, da bei der Genese fossiler Brennstoffe Huminstoffe als Zwischenglied diskutiert werden^[13]. Es war nie recht verständlich, wie unter den relativ milden Bedingungen der Erdölentstehung ein aus überwiegend

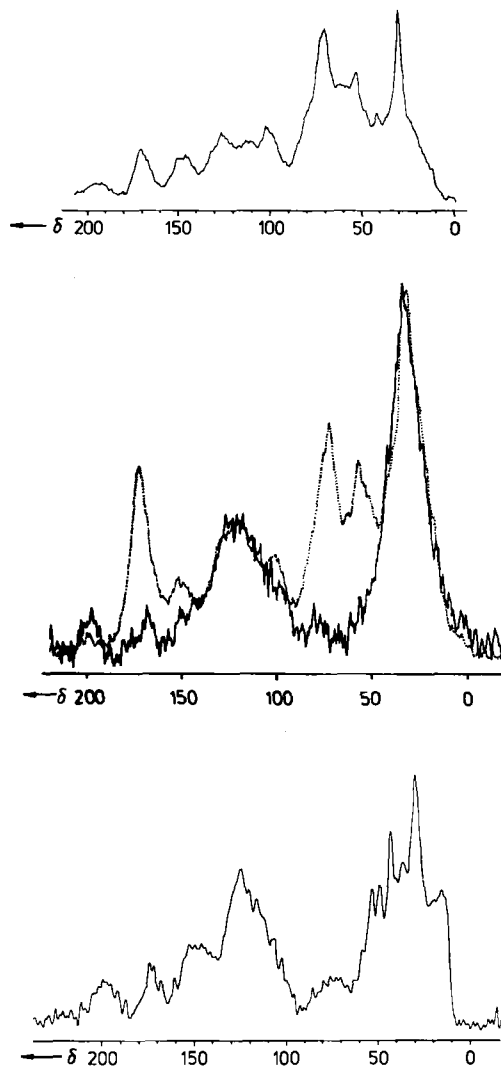


Abb. 2. Oben: CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz) von festem Torf (Torfstich der Gemeinde Aham/Kreis Rosenheim, Bundesrepublik Deutschland). – Mitte: CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektren (50.3 MHz) von Bodenhuminsäure vor (.....) und nach Behandlung mit 57proz. Iodwasserstoffsäure (—). – Unten: CP-MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum (50.3 MHz) von fester Huminsäure aus rheinischer Braunkohle.

aromatischen Strukturelementen aufgebauter Huminstoff in die in Petroleum fast ausschließlich gefundenen Aliphaten umgewandelt werden könnte. Da die in den Huminstoffen auftretenden aliphatischen Strukturelemente mikrobiologisch nicht mehr abgebaut werden können, ist bereits hier die Grundlage für aliphatische Geopolymere und Erdöl gelegt. Die größeren Anteile aromatischer Strukturen in Kohle dürften auf Ligninabbauprodukte und nicht auf Huminstoffe zurückzuführen sein. Diese Ansicht steht auch in Übereinstimmung mit den verschiedenen Ausgangssubstraten bei der Genese von Erdöl und Kohle^[13]. Erdöl hat sich überwiegend aus ligninfreier, aquatischer Biomasse^[14] und Kohle aus ligninhaltiger Biomasse pflanzlichen Ursprungs gebildet.

Unsere Befunde sprechen also zusammenfassend dafür, daß 1. aliphatische Strukturelemente das Grundgerüst dieser Naturstoffe bilden und 2. unter den sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen aliphatische Ether eine dominierende Stellung einnehmen. Die Angabe einer Gesamtstruktur ist noch nicht möglich.

Zur Isolierung von Huminstoffen eignet sich besonders der beim aerob-thermophilen Abbau von Klärschlamm erhaltene Bakterien Schlamm, aus dem sie sich in Ausbeuten von über 10% (bezogen auf die abgebaute organische Substanz) durch Extraktion mit Wasser, Fällungen und Membranfiltration gewinnen lassen. Die Reinzucht solcher thermophiler Bakterien könnte ein Weg sein, um zu einheitlichen Huminsäurepräparaten zu gelangen.

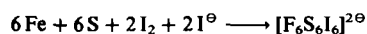
Eingegangen am 16. September,
in veränderter Fassung am 2. November 1983 [Z 551]

- [1] W. Ziehm: *Huminstoffe*, Verlag Chemie, Weinheim 1980.
- [2] A. Szalay, *Geochim. Cosmochim. Acta* 28 (1964) 1605.
- [3] M. Schnitzer, S. U. Khan: *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, New York 1972; R. D. Haworth, *Soil Sci.* 111 (1971) 71.
- [4] B. C. Gerstein, *Anal. Chem.* 55 (1983) 781A, 899A.
- [5] E. Bayer, K. Albert, W. Bergmann, K. Jahns, W. Eisener, H. K. Peters, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [6] W. Ziehm, *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkd.* 140 (1977) 151.
- [7] P. G. Hatcher, G. E. Maciel, L. W. Dennis, *Org. Geochem.* 3 (1981) 43.
- [8] H. Lentz, H. D. Lüdemann, W. Ziehm, *Geoderma* 18 (1977) 325.
- [9] C. M. Preston, J. A. Ripmeester, *Can. J. Spectrosc.* 27 (1982) 99.
- [10] H. D. Lüdemann, N. Nimz, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 52 (1973) 1162.
- [11] G. E. Maciel, D. J. O'Donnell, J. J. Ackerman, B. H. Hawkins, V. J. Bartuska, *Makromol. Chem.* 182 (1981) 2297.
- [12] Wir danken Prof. Dr. W. Ziehm, Universität Göttingen, für die Bodenhuminsäure.
- [13] B. P. Tissot, D. H. Welte: *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer, Berlin 1978.
- [14] E. Bayer, M. Kutubuddin, *Bild der Wissenschaft* 1981, Nr. 9, S. 69.

Ein neuer Weg zu Eisen-Schwefel-Clustern: Synthese und Struktur von $(C_2H_5)_4N_2Fe_6S_6I_6^{2-}$

Von Wolfgang Saak, Gerald Henkel und Siegfried Pohl*

Die Bedeutung von Eisen-Schwefel-Komplexen als Modelle für die aktiven Zentren in Nicht-Häm-Eisenproteinen hat in den letzten Jahren zur Synthese einer Reihe von Clustern unterschiedlicher Strukturen angeregt^[1,2]. Bei Untersuchungen des Redoxsystems Eisen-Schwefel-Iod fanden wir einen neuen, einfachen Weg zu iods substituierten Fe-S-Clustern, der von den Elementen sowie Tetraethylammoniumiodid ausgeht. Wir berichten hier über das neuartige Clusteranion $Fe_6S_6I_6^{2-}$, das formal nach



synthetisiert und als $(Et_4N)_2Fe_6S_6I_6$ 1 isoliert werden kann^[3]. Die Bildung des komplexen Dianions verläuft wahrscheinlich über niedriger geladene, in CH_2Cl_2 gut lösliche Spezies, die sich noch nicht isolieren ließen^[3].

Wie die Röntgen-Strukturanalyse an 1 zeigt, liegen im Salz diskrete Ionen $Fe_6S_6I_6^{2-}$ vor, die bei annähernder D_{3d} -Symmetrie im Kristall C_i -Symmetrie aufweisen. Die in

der Reihe der Eisen-Schwefel-Cluster bisher nicht bekannte Fe_6S_6 -Einheit^[4] besteht aus zwei sesselförmigen Fe_3S_3 -Ringen, die über sechs Fe-S-Bindungen miteinander verknüpft sind (Abbildung 1). Die drei symmetrieunabhängigen Fe-Atome haben fast die gleiche, annähernd tetraedrische Umgebung. Somit beträgt die formale Oxidationszahl für alle Eisenatome +2.67 (Abstände: Fe-S 224.4(4)–227.1(5), Fe-Fe 271.8(3)–276.4(3), Fe-I 251.8(2)–254.9(2) pm; aufgeführt sind jeweils die kürzesten, bindenden Kontakte im Cluster).

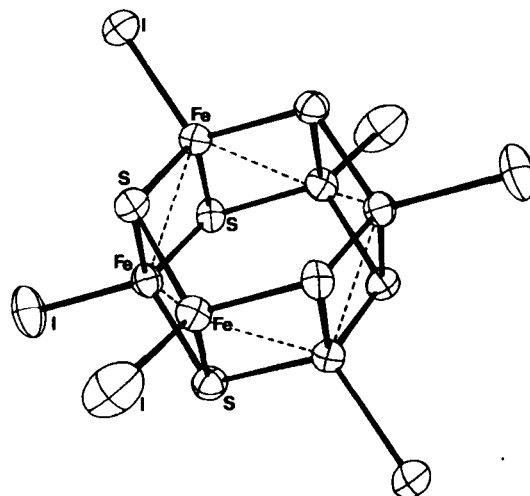


Abb. 1. Struktur des Anions $Fe_6S_6I_6^{2-}$ im Kristall von 1 (kürzeste Fe-Fe-Kontakte gestrichelt markiert). Strukturdaten: $P2_1/n$, $a = 802.9(1)$, $b = 1334.1(2)$, $c = 2045.5(3)$ pm, $\beta = 100.04(1)^\circ$, $Z = 2$; 3401 symmetrieunabhängige Reflexe, davon 2031 beobachtet ($I > 3\sigma(I)$); empirische Absorptionskorrektur; $R = 0.049$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50661, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Auch die μ_3 -S-Atome sind gleichartig koordiniert. Im Gegensatz zur Fe_4S_4 -Einheit^[5] sind die Fe-S-Fe-Winkel in 1 jedoch deutlich verschieden (für alle drei symmetrieunabhängigen S-Atome: zwei Fe-S-Fe-Winkel zwischen $73.8(1)$ und $75.1(1)^\circ$, der dritte zwischen $112.6(2)$ und $116.3(2)^\circ$); die Anordnung in 1 ähnelt eher der von μ_4 -Schwefel, dem die vierte Koordinationsstelle fehlt.

Auf dem für 1 beschriebenen Syntheseweg sollten in Abhängigkeit von den Molverhältnissen der Reaktanden weitere Fe-S-I-Cluster zugänglich sein. So konnten wir analog auch die – bereits bekannten, auf andere Weise synthetisierten^[6] – Komplexe $Fe_2S_2I_4^{2-}$ und $Fe_4S_4I_4^{2-}$ herstellen und strukturell charakterisieren^[7].

Eingegangen am 27. September,
in veränderter Fassung am 24. November 1983 [Z 574]

- [1] Vgl. z. B.: T. Herskovitz, B. A. Averill, R. H. Holm, J. A. Ibers, W. D. Phillips, J. F. Weiher, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 69 (1972) 2437; K. S. Hagen, J. M. Berg, R. H. Holm, *Inorg. Chim. Acta* 45 (1980) L17; G. Christou, R. H. Holm, M. Sabat, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6269; K. S. Hagen, A. D. Watson, R. H. Holm, *ibid.* 105 (1983) 3905.
- [2] G. Henkel, H. Strasdeit, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 201; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 489; G. Henkel, W. Tremel, B. Krebs, *ibid.* 93 (1981) 1072 bzw. 20 (1981) 1033; F. Ceccconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 640.
- [3] Arbeitsvorschrift (alle Arbeiten werden unter Stickstoff in getrockneten, sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt): 0.84 g (15 mmol) Fe, 0.48 g (1.9 mmol) S_8 , 1.27 g (5 mmol) I_2 und 1.29 g (5 mmol) Et_4NI werden in 100 mL Tetrahydrofuran 24 h unter Rückfluß erhitzt. Die schwarze Lösung wird heiß filtriert, das Lösungsmittel vollständig abgezogen und der Rückstand in 250 mL Dichlormethan gelöst. Die nach einigen Stunden einsetzende Kristallisation ist bei Raumtemperatur nach drei bis vier Tagen vollständig. Man erhält so 1.9 g (50%) des Reaktionsproduktes

* Priv.-Doz. Dr. S. Pohl, Dipl.-Chem. W. Saak
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
Dr. G. Henkel
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.